

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/EP05/001978

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 009 355.5

Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 June 2005 (14.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 10 2004 009 355.5

**Anmeldetag:** 26. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:** Covion Organic Semiconductors GmbH,  
65929 Frankfurt/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Vernetzung organischer Halbleiter

**IPC:** C 08 G, C 08 J, H 01 L

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. März 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Stark".

Stark



COVION Organic Semiconductors GmbH

C04006

## Beschreibung

## 5 Verfahren zur Vernetzung organischer Halbleiter

Organische elektronische Vorrichtungen werden immer häufiger in kommerziellen Produkten verwendet oder stehen kurz vor der Markteinführung. Als Beispiele für bereits kommerzielle Produkte seien organische oder polymere Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs) in Anzeige- und Display-Vorrichtungen genannt. Organische Solarzellen (O-SC), organische Feldeffekt-Transistoren (O-FET), organische Dünnfilmtransistoren (O-TFT), organische Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem Forschungsstadium weit fortgeschritten und könnten in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

Ein Vorteil, den elektronische Vorrichtungen, welche auf polymeren oder oligomeren organischen Halbleitern basieren, besitzen, ist, dass diese aus Lösung hergestellt werden können, was mit geringerem technischen und Kostenaufwand verbunden ist als Vakuumprozesse, wie sie im Allgemeinen für niedermolekulare Verbindungen durchgeführt werden. So können beispielsweise einfarbige elektrolumineszierende Vorrichtungen vergleichsweise einfach erzeugt werden, indem die Materialien durch Flächenbeschichtung aus Lösung verarbeitet werden. Üblicherweise wird hier die Strukturierung, d. h. die Ansteuerung der einzelnen Bildpunkte, bei den "Zuleitungen", d. h. beispielsweise bei den Elektroden, durchgeführt. Dies kann z. B. durch Schattenmasken nach Art einer Schablone erfolgen. Für die industrielle Massenfertigung ergeben sich hieraus jedoch deutliche Nachteile: Die Masken sind nach ein- oder mehrmaliger Benutzung unbrauchbar durch Belagbildung und müssen aufwändig regeneriert werden. Für die Produktion wäre es daher wünschenswert, einen Prozess zur Verfügung zu haben, für den keine Schattenmasken für die Deposition der Materialien benötigt werden. Flächenbeschichtungen und Strukturierung durch Schattenmasken können außerdem nicht angewandt werden, wenn beispielsweise Vollfarbdisplays aus Lösung erzeugt werden sollen. Hierfür müssen die drei Grundfarben (rot, grün, blau) in einzelnen Pixels mit hoher Auflösung nebeneinander aufgebracht werden. Während bei niedermolekularen aufdampfbaren Molekülen die Bildpunkte durch das Aufdampfen der einzelnen Farben durch Schattenmasken erzeugt werden können (mit den oben bereits erwähnten damit verbundenen Schwierigkeiten), ist dies für polymere Materialien nicht möglich. Hier besteht ein Ausweg darin, die aktive

Schicht direkt strukturiert aufzubringen. Dass dies erhebliche Probleme bereitet, ist schon aus den Dimensionen verständlich: Es müssen Strukturen im Bereich von einigen 10 µm bei Schichtdicken im Bereich von weniger als 100 nm bis zu wenigen µm geschaffen werden. In letzter Zeit wurden hierfür insbesondere verschiedene

5 Drucktechniken, wie beispielsweise Tintenstrahldruck, in Erwägung gezogen. Jedoch ist keine dieser Drucktechniken bislang soweit ausgereift, dass sie für einen Massenfertigungsprozess anwendbar wäre. Deshalb muss die Strukturierbarkeit durch Drucktechniken derzeit noch als ungelöstes Problem angesehen werden.

- 10 Ein anderer Ansatz wurde in WO 02/10129 und *Nature* 2003, 421, 829 vorgeschlagen. Dort werden strukturierbare organische Halbleiter und Leiter beschrieben, die mindestens eine zur Vernetzung befähigte Oxetangruppe enthalten, deren Vernetzungsreaktion gezielt ausgelöst und gesteuert werden kann. Dafür wird den Materialien mindestens ein Photoinitiator zugemischt. Durch Bestrahlung mit UV-Licht in die Absorptionsbande des Initiators wird eine Säure erzeugt, die durch kationische, ringöffnende Polymerisation eine Vernetzungsreaktion auslöst. Durch strukturierte Bestrahlung kann so ein Muster von Bereichen mit vernetztem und unvernetztem Material erhalten werden. Durch Spülen mit geeigneten Lösemitteln können dann die Bereiche mit unvernetztem Material entfernt werden, was zur gewünschten Strukturierung führt. Die vernetzten Bereiche bleiben wegen Unlöslichkeit zurück. So kann das nachfolgende Aufbringen mehrerer Schichten (bzw. anderer Materialien in Nachbarschaft zum ersten Material) nach erfolgter Vernetzung durchgeführt werden. Die Bestrahlung, wie sie zur Strukturierung angewandt wird, ist ein Standardprozess der heutigen Elektronik (Photolithographie) und kann z. B. mit Lasern oder durch flächige Bestrahlung durch eine entsprechende Photomaske erfolgen. Diese Maske birgt hier keine Gefahr der Belegung, da ja nur Strahlung und kein Materialfluss durch die Maske zu verzeichnen ist.
- 20 Allerdings verbleiben nach der Vernetzung die Photosäure, bzw. deren Reaktionsprodukte als Verunreinigung in der elektronischen Vorrichtung. Es ist allgemein anerkannt, dass sowohl organische wie auch anorganische Verunreinigungen den Betrieb elektronischer Vorrichtungen stören können. Deshalb wäre es wünschenswert, die Verwendung der Photosäure weitestmöglich reduzieren zu können. Außerdem kann die hochenergetische UV-Strahlung, die bislang zum Vernetzen notwendig ist, zu Nebenreaktionen und Zersetzung des organischen Halbleiters führen und somit wiederum den Betrieb der elektronischen Vorrichtung
- 25
- 30
- 35

stören. Es wäre also wünschenswert, hier eine mildere Vernetzungsmethode zur Verfügung zu haben.

In der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10340711.1 wird beschrieben, wie eine kationisch vernetzbare Zwischenschicht zwischen der emittierenden Schicht und einer dotierten Ladungsinjektionsschicht in einer OLED durch thermische Behandlung vernetzt werden kann, vermutlich durch Protonen aus der dotierten Ladungsinjektionsschicht. Dadurch kann der Zusatz einer Photosäure vermieden werden. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar, wenn einerseits eine dotierte Ladungsinjektionsschicht vorhanden ist und andererseits großflächig vernetzt werden soll. Eine Strukturierung ist auf diese Weise nicht möglich, so dass diese Methode keine breite Anwendung finden kann.

In US 6593388 wird beschrieben, wie die Geschwindigkeit einer kationischen Photopolymerisation beschleunigt werden kann, indem einer Mischung eines kationisch photopolymerisierbarem Monomers und eines Onium-Salzes ein polymerer Photosensibilisator, der im Bereich von 300 bis 600 nm absorbiert, zugemischt wird und die Mischung bestrahlt wird. Auch niedermolekulare Photosensibilisatoren sind hierfür mehrfach in der Literatur beschrieben (z. B. J. V. Crivello, *Designed Monomers and Polymers* 2002, 5, 141). Dadurch läuft die Polymerisation schneller ab, und es kann mit Strahlung geringerer Energie eingestrahlten werden. Der Nachteil, den ein zugemischter Photosensibilisator, unabhängig davon ob er niedermolekular oder polymer ist, für organische elektronische Vorrichtungen darstellt, ist jedoch offensichtlich: Es handelt sich hier um elektronisch aktive Verbindungen, die nach Vernetzung nicht vollständig aus dem Film abgetrennt werden können und die dadurch als Verunreinigung die Funktion der Vorrichtung stören können, beispielsweise durch Beeinflussung des Ladungstransports oder durch Reabsorption und gegebenenfalls Reemission von Licht. Dieser Ansatz ist also nicht für die Vernetzung organischer Halbleiter geeignet.

Überraschend wurde gefunden, dass die Vernetzung effizienter und schneller als gemäß Stand der Technik abläuft, wenn zur Initiierung der Vernetzung oxetan-funktionalisierter organischer Halbleiter nicht in die Absorptionsbande der Photosäure eingestrahlten wird. Dadurch wird weniger Initiator (Photosäure) benötigt, wodurch die Vorrichtung nach Vernetzung weniger Verunreinigungen (insbesondere Reaktionsprodukte der Photosäure) enthält und bessere Eigenschaften aufweist. Weiterhin muss nicht, wie bei Vernetzung gemäß Stand der Technik, mit kurzwelliger UV-Strahlung bestrahlt werden, um die Vernetzungsreaktion zu

16.03.05

initiiieren. Dies bringt deutliche Vorteile, da viele organische Verbindungen nicht photostabil sind, insbesondere gegenüber kurzwelligem UV-Licht. Durch die mildereren Vernetzungsbedingungen lassen sich ungewollte Nebenreaktionen vermeiden. Dadurch weist die elektronische Vorrichtung bessere Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf Effizienz und Lebensdauer, auf als Vorrichtungen, deren Vernetzung gemäß Stand der Technik durch kürzerwellige (und somit energiereichere) UV-Bestrahlung initiiert wurden.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Vernetzung oxetan-funktionalisierter, organischer Halbleiter und Leiter, bevorzugt oligomerer und polymerer organischer Halbleiter und Leiter, initiiert durch mindestens eine zugesetzte Onium-Verbindung und durch Bestrahlung, dadurch gekennzeichnet, dass außerhalb der Absorptionsbande der Onium-Verbindung.

Eine Einstrahlung außerhalb der Absorptionsbande der Onium-Verbindung soll im Sinne dieser Erfindung bedeuten, dass die Extinktion der Onium-Verbindung bei der Einstrahlungswellenlänge noch höchstens 5% der maximalen Extinktion beträgt, bevorzugt noch höchstens 3%, besonders bevorzugt noch höchstens 1% der maximalen Extinktion.

Es hat sich gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse erzielt werden, wenn mindestens 80 nm langwelliger als das Absorptionsmaximum der Onium-Verbindung eingestrahlt wird, bevorzugt mindestens 100 nm langwelliger. Jedoch kann man auch schon gute Ergebnisse erzielen, wenn der Abstand zwischen Einstrahlungswellenlänge und Absorptionsmaximum der Onium-Verbindung weniger als 80 nm beträgt.

Oxetan-funktionalisiert im Sinne dieser Anmeldung bedeutet, dass mindestens eine Oxetangruppe kovalent an mindestens einen organischen Halbleiter bzw. Leiter gebunden ist, gegebenenfalls über einen Spacer.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind organische halbleitende Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass diese durch das erfindungsgemäße Verfahren vernetzt wurden.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Methode zur Herstellung organischer elektronischer Vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass für mindestens eine Schicht das erfindungsgemäße Verfahren zur Vernetzung eines organischen Halbleiters oder Leiters verwendet wird.

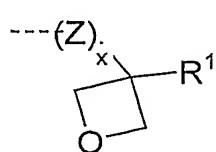
Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens eine Schicht enthalten, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vernetzt wurde.

5 Schichten der an sich bekannten, vernetzten organischen Halbleiter und Leiter und elektronische Bauteile, die solche Schichten enthalten, sind in der Literatur bereits beschrieben. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichten und elektronischen Bauteile zeigen gegenüber den bislang beschriebenen verbesserte morphologische und elektronische Eigenschaften (dies ist u. a. in  
 10 Beispiel 3 deutlich belegt). Insbesondere werden die Resistenz der Schicht gegen Lösemittel und die Effizienz und Lebensdauer der elektronischen Vorrichtung durch die verbesserten Vernetzungsbedingungen erheblich verbessert.

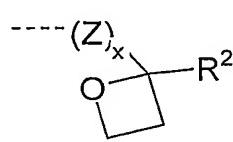
Unter einer Onium-Verbindung wird eine salzartige Verbindung mit einem  
 15 koordinativ gesättigten Kation verstanden, das durch die Anlagerung von Protonen oder anderen positiven Gruppen an das Zentralatom eines neutralen Moleküls gebildet wird. Hierzu gehören beispielweise Ammonium-Verbindungen ( $R_4N^+$ ), Oxonium-Verbindungen ( $R_3O^+$ ), Sulfonium-Verbindungen ( $R_3S^+$ ), Chloronium-Verbindungen ( $R_2Cl^+$ ), Bromonium-Verbindungen ( $R_2Br^+$ ), Iodonium-Verbindungen  
 20 ( $R_2I^+$ ), etc.. Für einige dieser Verbindungen ist bekannt, dass sie als Photosäure wirken, d. h. unter Bestrahlung, im Allgemeinen in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 und 300 nm, durch Zersetzungreaktionen Protonen freisetzen.  
 Bekannt und besonders geeignet sind dafür Diaryliodonium-, Diarylbromonium-,  
 25 Diarylchloronium-, Triarylsulfonium- und Dialkylphenacylsulfonium-Salze. Konkrete Beispiele für Photosäuren sind 4-(Thio-phenoxyphenyl)-diphenylsulfonium hexafluoroantimonat oder {4-[(2-Hydroxytetradecyl)-oxyl]-phenyl}-phenyliodonium hexafluoroantimonat und andere, wie in EP 1308781 beschrieben.

Organische Halbleiter im Sinne dieses Textes sind Verbindungen, die als Feststoff  
 30 bzw. als Schicht halbleitende Eigenschaften aufweisen, d. h. bei denen die Energielücke zwischen Leitungs- und Valenzband zwischen 0.1 und 4 eV liegt. Als organische Halbleiter bzw. Leiter kommen prinzipiell niedermolekulare, oligomere, dendritische oder polymere halbleitende bzw. leitende Materialien in Frage. Unter einem organischen Material im Sinne dieser Erfindung sollen nicht nur rein  
 35 organische Materialien, sondern auch metallorganische Materialien und Metallkoordinationsverbindungen mit organischen Liganden verstanden werden. Dabei können die Materialien konjugiert, nicht-konjugiert oder auch teilkonjugiert sein, bevorzugt jedoch konjugiert oder teilkonjugiert, besonders bevorzugt konjugiert.

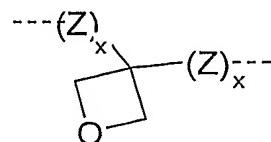
Bevorzugt sind organische Halbleiter und Leiter, bei denen mindestens ein H-Atom durch eine Gruppe der Formel (1), Formel (2), Formel (3) oder Formel (4) ersetzt ist,



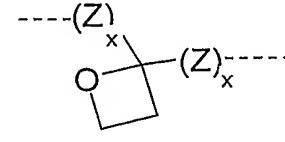
Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

5 wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxy- Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 18 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- ersetzt sein können,
- R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 18 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- ersetzt sein können,
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe -(CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)<sub>n</sub>-, bei der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO- oder -O-CO- ersetzt sein können, oder eine bivalente Aryl- oder N-, S- und/oder O-Heteroarylgruppe mit 4 bis 40 C-Atomen, die auch mit ein oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann,
- R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl- oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenyl-Gruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome auch durch Halogen oder CN ersetzt sein können; dabei können auch Reste R<sup>3</sup> bzw. R<sup>4</sup> miteinander bzw. mit R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> ein Ringsystem bilden,
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen 0 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, insbesondere zwischen 2 und 12,

x . . ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen 0 und 5, bevorzugt zwischen 1 und 3,

mit der Maßgabe, dass die Anzahl der Gruppen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) durch die maximal verfügbaren, d. h. substituierbaren H-Atome des organischen Halbleiters oder Leiters begrenzt ist.

Durch die gestrichelte Bindung in Formeln (1) bis (4) wird die Anknüpfung an den organischen Halbleiter angedeutet. Sie ist hier nicht als Methylgruppe zu verstehen.

10 Verbindungen gemäß Formel (3) und Formel (4) sind neu. Sie sind deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Besonders bevorzugt sind organische Halbleiter und Leiter, bei denen mindestens ein H-Atom durch eine Gruppe der Formel (1) ersetzt ist.

15 In einem Aspekt der Erfindung handelt es sich um einen organischen Leiter. Dieser wird bevorzugt als Ladungsinjektions- und/oder Ladungstransportmaterial eingesetzt. Dabei kann der organische Leiter sowohl elektronenleitende wie auch lochleitende Eigenschaften aufweisen.

20 In einem weiteren Aspekt der Erfindung handelt es sich um einen organischen Halbleiter. Dieser wird bevorzugt als Ladungsinjektionsmaterial (für Löcher oder für Elektronen) und/oder als Ladungstransportmaterial (für Löcher oder für Elektronen) und/oder als Emissionsmaterial, das entweder aus dem Singulett- oder aus dem 25 Tripletzustand emittieren kann, und/oder als Blockiermaterial, das beispielsweise ein Loch-, ein Elektronen- und/oder ein Excitonenblockiermaterial sein kann, eingesetzt.

30 In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung handelt es sich bei der vernetzbaren Verbindung um eine Licht emittierende Verbindung. Diese kann durch die erfindungsgemäße Vernetzungsmethode besonders effizient vernetzt werden, wodurch ein einfacher Weg zu strukturierten elektronischen Vorrichtungen mit verbesserten physikalischen Eigenschaften gegeben ist.

35 Die vernetzbare Schicht kann auch eine oxetan-haltige „Pufferschicht“ sein, die zwischen einem leitfähigen, dotierten Polymer und einem organischen Halbleiter eingebbracht wird. Die Verwendung einer solchen Pufferschicht ist in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10340711.1 beschrieben. Auch hier bietet die

erfindungsgemäße Vernetzungsmethode eine einfache Möglichkeit zur effizienten Vernetzung der Schicht.

Bevorzugte Onium-Verbindungen sind Diaryliodonium-, Diarylbromonium-,

5 Diarylchloronium- und Triarylsulfonium-Salze, besonders bevorzugt Diaryliodonium-, Diarylbromonium- und Diarylchloronium-Salze, wobei die Anionen variabel sind, jedoch im Allgemeinen schwach nucleophile Anionen, wie z. B.  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ , etc., gewählt werden.

10 Der Anteil der Onium-Verbindung in der Mischung bzw. in der Schicht kann in weiten Bereichen variiert werden. Es ist jedoch bevorzugt, den Anteil möglichst gering zu halten, damit die Reaktionsprodukte der Zersetzungreaktion die Funktion der elektronischen Vorrichtung möglichst wenig beeinflussen. Andererseits muss

15 gewährleistet sein, dass der Anteil ausreicht, um die Vernetzung möglichst vollständig zu initiieren. Der Anteil des Initiators (der Onium-Verbindung) kann dabei für jeden organischen Halbleiter und für jede Onium-Verbindung separat optimiert werden, da unterschiedliche elektronische Eigenschaften des Halbleiters auch dessen Eigenschaften bei der Vernetzung beeinflussen. Allgemein hat es sich als bevorzugt erwiesen, wenn der Anteil der Onium-Verbindung in der Mischung

20 zwischen 0.01 und 5 Gew.% gewählt wird, besonders bevorzugt zwischen 0.05 und 3 Gew.%, insbesondere zwischen 0.1 und 2 Gew.%. Diese Werte gelten vor allem für Diaryliodonium-Verbindungen und können für andere Verbindungen hiervon durchaus abweichen. Dabei hat es sich als Richtschnur ergeben, dass bei

25 Halbleitern, die nicht leicht oxidierbar sind, ein sehr geringer Anteil der Onium-Verbindung für eine gute Vernetzung ausreichend, bevorzugt im Bereich von 0.1 bis 0.5 Gew.%, während bei sehr elektronenreichen, leicht oxidierbaren Halbleitern ein höherer Anteil der Onium-Verbindung, bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 Gew.% für eine gute Vernetzung benötigt wird.

30 Es kann auch bevorzugt sein, die Schicht nach der Bestrahlung nachzubehandeln, um die Vernetzung zu vervollständigen und/oder um reaktive Zwischenprodukte aus der Schicht zu entfernen.

35 Dafür kann die Schicht nach erfolgter Bestrahlung getempert werden, bevorzugt in einem Temperaturbereich von 50 bis 250 °C, insbesondere von 80 bis 150 °C. Die Dauer des Temperns beträgt bevorzugt 0.1 bis 10 Minuten, insbesondere 1 bis 3 Minuten. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass dies die Mobilität der reaktiven Oxetaneinheiten im Film steigert und somit den

Vernetzungsgrad erhöht. Die Temperatur wird dabei den eingesetzten Materialien angepasst. Dadurch sind Polymernetzwerke erhältlich, die de facto unlöslich in THF und anderen gängigen organischen Lösemitteln sind.

- 5 Weiterhin bevorzugt wird die Schicht nach erfolgter Bestrahlung und gegebenenfalls nach dem Temperiern mit einem Lösemittel, wie beispielsweise THF, gespült. Gegebenenfalls können diesem Lösemittel weitere Zusatzstoffe beigemischt oder gelöst sein, so z. B. Reduktionsmittel (z. B. LiAlH<sub>4</sub>, MBDQ-Radikal anionen = 2,6-Dimethyl-2',6'-di-*tert*-butyl-dichinon-Radikal anionen, Hydrazin, Hydrazin-Derivate, o. ä.) oder schwache Basen/Nucleophile (z. B. Tetrabutylammoniumacetat oder -bromid etc.). Die Konzentration dieser Zusatzstoffe ist niedrig, bevorzugt unter 10<sup>-4</sup> mol/l, besonders bevorzugt unter 10<sup>-5</sup> mol/l. Überraschend wurde gefunden, dass dadurch die Schicht bessere elektronische Eigenschaften aufweist. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass die Reduktionsmittel eventuell entstandene Radikalkationen (Reduktion zum Neutralmolekül) entfernen und die Nucleophile/Basen kationische Zwischenprodukte (z. B. Oxoniumionen) der Vernetzungsreaktion neutralisieren.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- Die Vernetzungsreaktion, die in Anwesenheit einer Onium-Verbindung und durch Bestrahlung initiiert verläuft, ist gegenüber dem Stand der Technik dadurch gekennzeichnet, dass nicht in die Absorptionsbande der Onium-Verbindung eingestrahlt wird. Hier ist es bevorzugt, mindestens 80 nm langwelliger als das Absorptionsmaximum einzustrahlen, besonders bevorzugt mindestens 100 nm langwelliger als das Absorptionsmaximum der Onium-Verbindung. Diese Zahlenwerte entsprechen dem Abstand der maßgeblichen Maxima von Absorption und Emission. Dadurch kann die Onium-Verbindung nicht direkt als Photosäure wirken, also nicht direkt ein Proton freisetzen. Überraschend wurde gefunden, dass die Vernetzung der Oxetangruppen dennoch sehr effektiv und schnell stattfindet und die vernetzte Schicht sogar resistenter ist, wenn unter ansonsten gleichen Bedingungen statt in die Absorptionsbande der Onium-Verbindung in die Absorptionsbande des organischen Halbleiters oder Leiters eingestrahlt wird. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass der oxetan-funktionalisierte Leiter bzw. Halbleiter als Photosensibilisator für die Reaktion dient. Prinzipiell ist die photosensibilisierte kationische Polymerisation von Oxetanen in der Literatur bekannt, wobei als Sensibilisatoren auch separat zugesetzte Polymere zum Einsatz kommen. Bisher wurde jedoch nicht beschrieben, dass ein „Makro-Monomer“, also ein Polymer, das vernetzbare Gruppen trägt, auch selber als Photosensibilisator dienen kann. Der Sensibilisator ist dadurch in Anteilen von fast

100 % im Film vorhanden. Dass diese Art der „Auto-Sensibilisierung“ tatsächlich funktioniert, ist ein neues und überraschendes Ergebnis. Gegenüber der Photosensibilisierung durch separat zugesetzte Sensibilisatoren ist dies von enormem Vorteil für die Herstellung elektronischer Bauteile, da dort Verunreinigungen, wie sie auch zugesetzte Sensibilisatoren darstellen, weitestgehend vermieden werden müssen, um möglichst gute elektronische Eigenschaften zu erzeugen.

Bevorzugt erfolgt die Einstrahlung in die Absorptionsbande des organischen Halbleiters, insbesondere mit einer Wellenlänge im Bereich von bis zu +/- 50 nm vom Absorptionsmaximum der jeweiligen Absorptionsbande. Für konjugierte Polymere auf Basis von Poly-para-Phenylen derivaten im weitesten Sinne (Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, etc.) erfolgt die Einstrahlung beispielsweise bevorzugt im Bereich von 370 bis 450 nm. Die Dauer der Bestrahlung kann sehr kurz gewählt werden, wobei immer noch sehr gute Vernetzungsergebnisse erzielt werden. Bevorzugt wird mit einer Dauer von 0.01 bis 10 Sekunden bestrahlt, besonders bevorzugt von 0.1 bis 3 Sekunden, wobei diese Zeiten einer Lichtintensität von < 1 mW/cm<sup>2</sup> entsprechen; bei höheren Intensitäten können gegebenenfalls noch kürzere Belichtungszeiten ausreichend sein.

In einem Aspekt der Erfindung handelt es sich bei den vernetzbaren Verbindungen um Ladungstransportverbindungen, wie oben bereits beschrieben. Hier bietet das neue Verfahren noch einen zusätzlichen unerwarteten Vorteil: Wird der Film der erfindungsgemäß vernetzten Ladungstransportverbindung nicht, wie allgemein üblich, nach der Vernetzung behandelt, um die Reaktion zu beenden und Ladungsträger zu entfernen, so weist dieser Film deutlich bessere Ladungstransporteigenschaften auf als ein Film, der wie üblich getempert und gewaschen wurde. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, glauben wir, dass durch die photoinduzierte Reaktion zwischen der Ladungstransportverbindung und der zugesetzten Photosäure auf der Ladungstransportverbindung reaktive Spezies, beispielsweise Radikalkationen, gebildet werden, die einer (oxidativen) Dotierung des Polymers gleichkommen, wodurch die Ladungstransporteigenschaften deutlich verbessert werden. Durch die genauen Bedingungen der anschließenden Temper- und/oder Spülsschritte mit oder ohne Additive lässt sich der Grad der Dotierung einstellen. Ist eine Dotierung jedoch unerwünscht, lässt diese sich auch durch einen Temperschritt und einen Spülsschritt wieder entfernen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren also für Ladungstransportmaterialien angewandt, um außer der Vernetzung gleichzeitig eine Dotierung der Schicht zu erzeugen.

- 5 Eine vergleichbare alternative Methode zur gleichzeitigen Vernetzung und Dotierung von Ladungstransportmaterialien ist die direkte oxidative Initiierung der Vernetzungsreaktion durch Zusatz von Oxidationsmitteln. Diese ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Dadurch lassen sich auch höhere Dotierungsgrade erzeugen als dies photosensibilisiert möglich ist. Als 10 Oxidationsmittel kommen hierfür beispielsweise Nitrosonium-Salze in Frage, aber auch Salze von Triarylammonium-Radikalkationen oder weitere Oxidationsmittel, deren Reaktionsprodukte nach der Vernetzung leicht aus dem Film entfernt werden können, wie beispielsweise flüchtige bzw. gut lösliche Verbindungen, bzw. solche, deren Reaktionsprodukte inert sind und im Film bei Betrieb der elektronischen 15 Vorrichtung nicht stören. Gut handhabbare NO-Verbindungen sind hier beispielsweise  $\text{NO}(\text{BF}_4)$  oder  $\text{NO}(\text{SbF}_6)$ . Tris(4-bromphenylammonium)-Salze sind Beispiele für stabile Radikalkationen. Durch das zugesetzte Oxidationsmittel kann einerseits die Vernetzung der Oxetangruppen gestartet werden, andererseits ist so gleichzeitig die oxidative Dotierung eines Ladungstransportmaterials möglich. Wenn 20 die Vernetzung durch Zusatz von Oxidationsmitteln und nicht photoinduziert erfolgt, ist allerdings die Möglichkeit der Strukturierung nicht mehr gegeben, weshalb insbesondere für Polymere, die strukturiert werden sollen, die oben aufgeführte erfindungsgemäße Methode dem Zusatz von Oxidationsmitteln vorzuziehen ist.
- 25 Weiterhin sei an dieser Stelle erwähnt, dass für die photosensibilisierte Dotierung eines Ladungstransportmaterials durch Onium-Verbindungen die Anwesenheit von Oxetangruppen nicht zwingend erforderlich ist, wobei ohne die 30 Oxetanfunktionalisierung natürlich die Möglichkeit der Vernetzung ausgeschlossen ist. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist also auch die photosensibilisierte Dotierung von Ladungstransportmaterialien durch Onium-Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass außerhalb der Absorptionsbande der Photosäure eingestrahlt wird, bevorzugt mindestens 80 nm langwelliger, besonders bevorzugt mindestens 100 nm langwelliger als das Absorptionsmaximum der Onium-Verbindung.
- 35 Für die Herstellung der Vorrichtungen wird in der Regel ein allgemeines Verfahren angewandt, das in WO 02/10129 und in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10340711.1 beschrieben ist und entsprechend der neuen Vernetzungsmethode, wie oben beschrieben, anzupassen ist.

Die organische elektronische Vorrichtung kann aus nur einer Schicht bestehen, die dann die oxetanhaltige vernetzte Verbindung enthält, oder sie kann aus mehreren Schichten bestehen. Dabei kann es bevorzugt sein, wenn mehr als eine dieser Schichten vernetzt ist. Es kann auch bevorzugt sein, wenn nur eine Schicht vernetzt ist und die anderen Schichten unvernetzt sind. Weitere Schichten können leitend, z. B. eine dotierte leitende Ladungsinjektionsschicht, wie z. B. Polythiophen- oder Polyanilin-Derivate, sein. Sie können auch halbleitend oder nicht-leitend sein, wie beispielsweise die Verwendung von Verbindungen mit hoher Dielektrizitätskonstante, z. B. LiF, NaF, BaF<sub>2</sub> etc., als Elektroneninjektionsmaterial.

5

10

15

20

Elektronische Vorrichtungen im Sinne dieser Erfindung sind organische und polymere Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs, z. B. EP-A-0 676 461, WO 98/27136), organische Solarzellen (O-SC, z. B. WO 98/48433, WO 94/05045), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FET, z. B. US 5705826, US 5596208, WO 00/42668), organische Dünnfilmtransistoren (O-TFT), organische Schaltelemente (O-IC, z. B. WO 95/31833, WO 99/10939), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (O-Laser, z. B. WO 98/03566), insbesondere aber organische und polymere Leuchtdioden. Organisch im Sinne dieser Erfindung bedeutet, dass mindestens eine Schicht, enthaltend mindestens einen organischen Halbleiter oder Leiter, vorhanden ist.

Überraschend bietet die neue Vernetzungsmethode nun folgende Vorteile gegenüber der photoinduzierten Vernetzung gemäß Stand der Technik, bei der in die Absorptionsbande der Photosäure eingestrahlt wird:

25

30

35

- 1) Die Vernetzung kann unter milderen Bedingungen durchgeführt werden als dies gemäß Stand der Technik möglich ist. Während bei Photosäuren energiereichere UV-Strahlung nötig ist, um die Freisetzung von Protonen und damit die Vernetzung zu initiieren, kann beim erfindungsgemäßen Verfahren die Reaktion mit Licht deutlich niedrigerer Energie (= längere Wellenlänge) initiiert werden. Insbesondere für organische Halbleiter und Leiter, die photochemisch instabil sind (und das betrifft die meisten organischen Halbleiter und Leiter bei der bislang benötigten UV-Strahlung), bietet die neue Vernetzungsmethode klare Vorteile, da somit Nebenreaktionen und Zersetzung in der Schicht durch die hochenergetische UV-Strahlung weitestgehend vermieden werden können.
- 2) Die Vernetzung läuft schneller und effektiver ab, als dies gemäß Stand der Technik der Fall ist. Dadurch kann die Vernetzung in kürzerer Zeit durchgeführt werden, als dies momentan der Fall ist, was durch die kürzere Belichtungsdauer wiederum das Material schont und Nebenreaktionen reduziert. Außerdem stellt die kürzere Vernetzungsdauer auch im technischen Produktionsprozess einen

deutlichen Vorteil dar. Die Strukturierung der Vorrichtung ist dadurch sehr effizient und ebenfalls in kürzerer Zeit als bisher möglich.

- 3) Die Schichten, die nach der erfindungsgemäßen Methode mit einem geringeren Zusatz von Photosäure vernetzt wurden, weisen dennoch eine bessere Resistenz gegenüber Lösemitteln auf. Dadurch lassen sie sich einerseits besser strukturieren, andererseits verbessert sich auch das Aufbringen mehrerer Schichten übereinander.
- 4) Die physikalischen Eigenschaften elektronischer Vorrichtungen, die nach der neuen Methode vernetzt wurden, insbesondere die Effizienz, die Betriebsspannung und die Lebensdauer, sind besser als die elektronischer Vorrichtungen, bei denen die Schichten nach Verfahren gemäß Stand der Technik vernetzt wurden. Dies ist ein unerwarteter und überraschender Effekt. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass der reduzierte Photosäurezusatz für diesen positiven Effekt verantwortlich sein könnte, weil dadurch weniger Verunreinigungen (Reaktionsprodukte der Photosäure) in der Schicht verbleiben, und/oder die Verwendung milderer Vernetzungsbedingungen und/oder die kürzere Belichtungsdauer.
- 5) Nach der photosensibilisierten Vernetzung der Schicht können Ladungen (Radikalkationen) auf dem organischen Halbleiter verbleiben. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn es sich um Ladungstransport- und/oder Ladungsinjektionsmaterialien handelt, da dann die zusätzlichen Ladungen als Dotierung wirken und somit die intrinsische Leitfähigkeit dieser Materialien erhöhen, was für Ladungstransporteigenschaften wünschenswert ist. Durch anschließende Temper- und/oder Spülsschritte lässt sich der Grad der Dotierung gemäß der gewünschten Anwendung einstellen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. In diesen Beispielen wird nur auf polymere Leuchtdioden eingegangen. Der Fachmann kann jedoch aus den aufgeführten Beispielen ohne erforderliches Zutun weitere elektronische Vorrichtungen darstellen, wie beispielsweise O-SCs, O-FETs, O-ICs, optische Verstärker und O-Laser, um nur einige weitere Anwendungen zu nennen.

#### **Beispiele:**

##### **Beispiel 1: Allgemeine Vorschrift zur auto-photosensibilisierten Vernetzung**

Sämtliche Prozessschritte werden unter Inertgas durchgeführt. Unmittelbar vor dem Spincoaten werden die Lösungen des Halbleiters mit der entsprechenden Menge Initiator (0.1 - 2 Gew.-%) versetzt. Als Initiator wurde in den folgenden Beispielen

{4-[(2-Hydroxytetradecyl)-oxy]-phenyl}-phenyliodonium hexafluoroantimonat verwendet. Die Zugabe erfolgt aus frisch zubereiteten Stammlösungen (10 mg/ml in THF). Direkt nach dem Spincoatingprozess werden die vernetzbaren Filme großflächig oder durch eine Maske belichtet. Als Belichtungsquellen wurden neben Standard UV-Handlampen mit herkömmlichen 4W Röhren (UV-A, 365 nm) hauptsächlich GaN-Hochleistungs-UV-Dioden (395 nm) verwendet. Dioden dieses Typs sind in verschiedenen Bauformen im Elektronikfachhandel kommerziell zu beziehen. Belichtungszeiten von 1-3 s sind ausreichend, der Abstand zwischen Substrat und Belichtungsquelle beträgt einige Zentimeter. Um den Vernetzungsprozess zu vervollständigen, werden die Filme bei 90 - 150 °C für ca. 1 min getempert. Nach dem Temperschritt bzw. vor dem Auftragen der nächsten Schicht werden die Filme mit THF gespült, beispielsweise auf dem Spincoater durch Aufträufeln einer entsprechenden Menge Lösemittel. Optional kann nach dem Spülsschritt ein weiterer Temperschritt („post-bake“) durchgeführt werden, beispielsweise bei 180 – 200 °C für 3 min.

### **Beispiel 2: Allgemeine Vorschrift zur oxidativen Vernetzung**

Sämtliche Prozessschritte werden unter Inertgas durchgeführt. Unmittelbar vor dem Spincoaten werden die Halbleiter-Lösungen mit der entsprechenden Menge 20 Oxidationsmittel (beispielsweise 0.01 – 5 Gew.-%) versetzt. Als Oxidationsmittel wurde hier eine Lösung von Nitrosonium hexafluoroantimonat ( $\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$ ) in Nitromethan verwendet. Die Zugabe erfolgt aus frisch zubereiteten Stammlösungen (5 mg/ml in THF). Nach Zugabe des Oxidationsmittels werden die Filme durch Spincoating erhalten. Unmittelbar danach werden die Filme bei 100 °C getempert, was die Vernetzung der Filme bewirkt. Es sei angemerkt, dass durch die Konzentrierung der Lösung beim Spincoatingprozess schon eine bestimmter Grad an Vernetzung stattfindet, d. h. dass auch ohne Temperschritt eine gewisse Resistenz im Bereich von 40 – 80 % gegenüber Lösungsmitteln erzielt werden kann. Nach dem Temperschritt bzw. vor dem Auftragen der nächsten Schicht werden die 30 Filme mit THF gespült, beispielsweise auf dem Spincoater durch Aufträufeln einer entsprechenden Menge Lösungsmittel. Bei hohen Dotierungskonzentrationen, d. h. bei Zugabe von über 1 Gew.%  $\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$ , wird üblicherweise eine zusätzliche Schicht aufgebracht, um eine direkte Wechselwirkung zwischen der hochdotierten Schicht und dem darauf folgenden, elektrolumineszierenden Polymer zu vermeiden. 35 Dafür wird ein Lochleiter mit höherem Oxidationspotential verwendet, das idealerweise zwischen dem der dotierten (oxidativ vernetzten) Schicht und dem EL-Polymer liegt.

### Beispiel 3: Deviceeigenschaften von PLEDs

Es wurden Zweischicht-Devices mit einem Aufbau ITO//20 nm PEDOT//80 nm Polymer//Ba//Ag erzeugt. Als Halbleiter wurden rot, grün und blau emittierende konjugierte Polymere auf Basis von Poly-Spirobifluoren verwendet, die mit 5 Oxetangruppen funktionalisiert wurden. Diese Materialien und deren Synthese wurden bereits in der Literatur beschrieben (*Nature* 2003, 421, 829). Diesen wurden unterschiedliche Mengen Photoinitiator ({4-[*(2-Hydroxytetradecyl)-oxy*]phenyl}-phenyliodonium hexafluoroantimonat) zugesetzt, die Schichten wurden mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen bestrahlt und bei unterschiedlichen Temperaturen 10 getempert. In der folgenden Tabelle 1 sind die Vernetzungsbedingungen zusammengefasst, jeweils mit den Elektrolumineszenzergebnissen.

| Polymer <sup>a</sup> | % Photosäure <sup>b</sup> | $\lambda$ / nm <sup>c</sup> | t / s | Resistenz <sup>d</sup> | Effizienz / cd/A | U / V @ 100 cd/m <sup>2</sup> |
|----------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|------------------------|------------------|-------------------------------|
| P1<br>Vergleich      | keine, nicht vernetzt     | --                          | --    | 0%                     | 2.9              | 4.5                           |
| P1<br>Vergleich      | 0.5                       | 302                         | 3     | 100%                   | 3.0              | 4.5                           |
| P1<br>Vergleich      | 0.4                       | 302                         | 1     | 90%                    | 3.1              | 4.5                           |
| P1                   | 0.4                       | 395                         | 1     | 100%                   | 3.2              | 4.4                           |
| P2<br>Vergleich      | keine, nicht vernetzt     | --                          | --    | 0%                     | 7.0              | 3.8                           |
| P2<br>Vergleich      | 0.5                       | 302                         | 3     | 100%                   | 6.5              | 3.8                           |
| P2<br>Vergleich      | 0.4                       | 203                         | 1     | 90%                    | 6.7              | 3.8                           |
| P2                   | 0.4                       | 395                         | 1     | 100%                   | 6.9              | 3.7                           |
| P3<br>Vergleich      | keine, nicht vernetzt     | --                          | --    | 0%                     | 1.0              | 8.3                           |
| P3<br>Vergleich      | 0.5                       | 302                         | 3     | 100%                   | 1.1              | 7.5                           |
| P3<br>Vergleich      | 0.4                       | 302                         | 1     | 90%                    | 1.2              | 7.5                           |
| P3                   | 0.4                       | 395                         | 1     | 100%                   | 1.3              | 7.3                           |

Tabelle 1: Deviceeigenschaften von Polymeren, die auf unterschiedliche Methoden vernetzt wurden

<sup>a</sup> Vernetzbare Polymere gemäß *Nature* 2003, 421, 829-833.

<sup>b</sup> Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polymers

<sup>c</sup> Wellenlänge der Bestrahlung

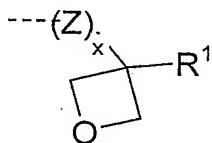
<sup>d</sup> Resistenz gegenüber THF, bestimmt durch die Absorption in % nach dem Spülen mit THF  
(Referenz: ungespültes Substrat)

5

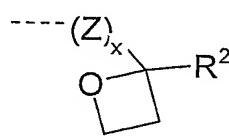
Wie man deutlich sieht, erfolgt die Vernetzung mit der erfindungsgemäßen Methode in kürzerer Zeit und dennoch vollständiger, erkennbar an der Verwendung von weniger Initiator bei gleich bleibender Resistenz gegenüber Lösemitteln als dies gemäß Stand der Technik der Fall ist. Wird dagegen unter ansonsten gleichen Bedingungen in die Absorptionsbande der Photosäure nur kürzere Zeit eingestrahlt, so sinkt die Lösemittelresistenz des Polymerfilms.  
Weiterhin sieht man eindeutig an den Devicebeispielen, dass sich die Eigenschaften im Device verbessern, wenn die Filme nach der erfindungsgemäßen Methode vernetzt wurden.

15

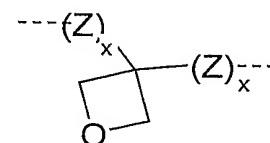
- 5 1. Verfahren zur Vernetzung oxetan-funktionalisierter, organischer Halbleiter und Leiter, initiiert durch mindestens eine zugesetzte Onium-Verbindung und durch Bestrahlung, dadurch gekennzeichnet, dass außerhalb der Absorptionsbande der Onium-Verbindung bestrahlt wird.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 100 nm langwelliger als das Absorptionsmaximum der Onium-Verbindung bestrahlt wird.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen oligomeren oder polymeren organischen Halbleiter oder Leiter handelt.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in dem organischen Halbleiter bzw. Leiter mindestens ein H-Atom durch eine Gruppe der Formel (1), Formel (2), Formel (3) oder Formel (4) ersetzt ist,



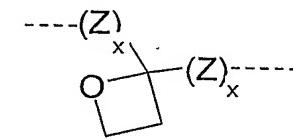
Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

20  $R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 18 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- ersetzt sein können,

25  $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 18 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen

oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- ersetzt sein können,

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe -(CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)<sub>n</sub>-, bei der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO- oder -O-CO- ersetzt sein können, oder eine bivalente Aryl- und/oder N-, S- und/oder O-Heteroarylgruppe mit 4 bis 40 C-Atomen, die auch mit ein oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl- oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenyl-Gruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome auch durch Halogen oder CN ersetzt sein können; dabei können auch Reste R<sup>3</sup> bzw. R<sup>4</sup> miteinander bzw. mit R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> ein Ringsystem bilden,

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen 0 und 30,

x ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen 0 und 5,

mit der Maßgabe, dass die Anzahl dieser Gruppen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) durch die maximal verfügbaren H-Atome des organischen Halbleiters oder Leiters begrenzt ist; dabei wird durch die gestrichelte Bindung die Anknüpfung an den organischen Halbleiter angedeutet.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in dem organischen Halbleiter bzw. Leiter mindestens ein H-Atom durch eine Gruppe der Formel (1) gemäß Anspruch 4 ersetzt ist.

30 6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Halbleiter Ladungstransporteigenschaften und/oder Emissionseigenschaften und/oder Blockiereigenschaften aufweist.

35 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Onium-Verbindung mindestens ein Diaryliodonium-, Diarylbromonium-, Diarylchloronium- oder Triarylsulfonium-Salz eingesetzt wird.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Onium-Verbindung in der Mischung bzw. in der Schicht zwischen 0.01 und 5 Gew.% beträgt.

5 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Onium-Verbindung in der Mischung bzw. in der Schicht zwischen 0.1 und 2 Gew.% beträgt.

10 10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht nach der Bestrahlung nachbehandelt wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht nach der Bestrahlung getempert wird.

15 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht in einem Temperaturbereich von 50 bis 250 °C getempert wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht zwischen 0.1 und 10 Minuten getempert wird.

20 14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht nach Bestrahlung und gegebenenfalls nach dem Tempern mit einem Lösemittel gespült wird.

25 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass dem Lösemittel mindestens ein Reduktionsmittel und/oder mindestens eine schwache Base bzw. ein Nucleophil zugefügt ist.

30 16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass mit einer Wellenlänge im Bereich von bis zu +/- 50 nm vom Absorptionsmaximum der jeweiligen Absorptionsbande des organischen Halbleiters bestrahlt wird.

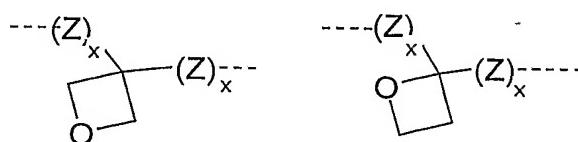
35 17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer der Bestrahlung zwischen 0.01 und 10 Sekunden bei einer Lichtintensität von < 1 mW/cm<sup>2</sup> liegt.

18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass außer der Vernetzung gleichzeitig eine Dotierung der

Schicht erzeugt wird, indem die Schicht nach der Bestrahlung nicht vollständig getempert und/oder gespült wird.

19. Verbindungen gemäß Formel (3) und Formel (4),

5



Formel (3)

Formel (4)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie unter Anspruch 4 beschrieben.

20. Verfahren zur Vernetzung und gegebenenfalls gleichzeitigen Dotierung von oxetan-haltigen organischen Halbleitern, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzungsreaktion mindestens ein Oxidationsmittel zugesetzt wird.

15

21. Verfahren zur photosensibilisierten Dotierung organischer Halbleiter oder Leiter durch Photosäuren, dadurch gekennzeichnet, dass außerhalb der Absorptionsbande der Photosäure eingestrahlt wird.

20

22. Organische halbleitende Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass diese durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 hergestellt wurden.

25

23. Verfahren zur Herstellung organischer elektronischer Vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass für mindestens eine Schicht ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 verwendet wird.

30

24. Organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens eine Schicht enthält, die nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 hergestellt wurde.

25. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um organische und polymere Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs), organische Solarzellen (O-SC), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FET), organische Dünnfilmtransistoren (O-TFT), organische

⊕ 16.03.05

Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker oder organische  
Laserdioden (O-Laser) handelt.

16.03.05

Zusammenfassung:

C04006

Verfahren zur Vernetzung organischer Halbleiter

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt eine neuartige Methode zur Vernetzung organischer Halbleiter und Leiter, indem diese Vernetzung auto-photosensibilisiert initiiert wird. Sie beschreibt weiterhin die Herstellung organischer elektronischer Vorrichtungen durch Verwendung dieser Vernetzungsmethode. Dadurch werden die Eigenschaften der elektronischen Vorrichtungen verbessert.